

FR 97 / 0 1 0 5 5
99 / 202244

REC'D	14 JUL 1997
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

PRIORITY DOCUMENT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 JUIN 1997

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef de Division

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Yves Campenon', enclosed within a circular stamp.

Yves CAMPENON

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cedex 02
Téléphone 01 53 04 53 04
Télécopie 01 42 93 59 30

CLASSIFIED

THIS PAGE BLANK (USPTO)



25 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : (1) 42.94.52.52 Télécopie : (1) 42.93.59.30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa
N° 55-1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **12 JUN 1996**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **96 07272 -**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75**
DATE DE DÉPÔT **12 JUN 1996**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Monsieur Alain WERNER
RHÔNE-POULENC CHIMIE
Direction de la Propriété Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 COURBEVOIE CEDEX

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale
☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent 12.01.1987 références du correspondant R 96068/AW téléphone 47.68.02.38

Établissement du rapport de recherche ☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE D'HYDROSILYLATION AVEC DES HUILES SILICONES ET DES MOTIFS CONTENANT AU MOINS UN CYCLE HYDROCARBONE DANS LEQUEL EST INCLUS UN ATOME D'OXYGENE EN PRESENCE D'UNE COMPOSITION CATALYTIQUE

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN **6 4 2 0 1 4 5 2 6** code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHÔNE-POULENC CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

**25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX**

Pays

FRANCE

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Alain WERNER

SIGNATURE DU PROPOSÉ À LA RÉCEPTION : SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

1055

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9507272

R 96068

TITRE DE L'INVENTION :

**PROCEDE D'HYDROSILYLATION AVEC DES HUILES SILICONES ET DES MOTIFS
CONTENANT AU MOINS UN CYCLE HYDROCARBONE DANS LEQUEL EST INCLUS
UN ATOME D'OXYGENE EN PRESENCE D'UNE COMPOSITION CATALYTIQUE**

LE (S) SOUSSIGNÉ (S)

**RHONE-POULENC CHIMIE
25, quai Paul Doumer
92048 COURBEVOIE CEDEX
FRANCE**

DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

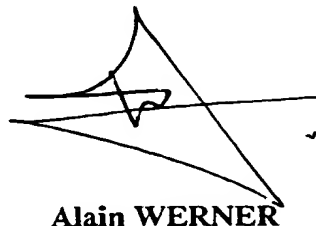
**BREUNIG Stefan
Résidence les Terrasses de Feuillat
69003 LYON
FRANCE**

**MIGNANI Gérard
2, avenue des Frères Lumière
69008 LYON
FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

12 juin 1996


Alain WERNER

**PROCEDE D'HYDROSILYLATION AVEC DES HUILES SILICONES ET DES MOTIFS
CONTENANT AU MOINS UN CYCLE HYDROCARBONE DANS LEQUEL EST INCLUS
UN ATOME D'OXYGENE EN PRESENCE D'UNE COMPOSITION CATALYTIQUE**

5

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation d'huiles
silicones fonctionnalisées contenant au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est
inclus un atome d'oxygène. En particulier, la présente invention a pour objet un procédé
10 d'hydrosilylation entre des huiles silicones porteur de groupes $\equiv\text{SiH}$ et des motifs
insaturés contenant au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome
d'oxygène.

Les réactions d'huiles silicones ayant des groupes $\equiv\text{SiH}$ avec des oléfines ou des
hydrocarbures acétyléniques sont très connues. Les huiles silicones sont, par exemples
15 de formules :

- $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{MeHSiO})_n-(\text{Me}_2\text{SiO})_m-\text{SiMe}_3$ dans laquelle n et m sont des
nombres entiers ou fractionnaires tel que $1 \leq n \leq 1000$ et $0 < m \leq 1000$;
- $\text{Me}_2\text{HSiO}-(\text{MeHSiO})_o-(\text{Me}_2\text{SiO})_p-\text{SiHMe}_2$ dans laquelle o et p sont des
nombres entiers ou fractionnaires tel que $0 < o \leq 1000$ et $0 < p \leq 1000$.

20

De nombreux synthons peuvent fonctionnaliser les huiles silicones; par exemple,
on utilise comme synthons des alcènes, des styrènes, des allyl alcools, des
allyloxyethers ou des allyl amines.

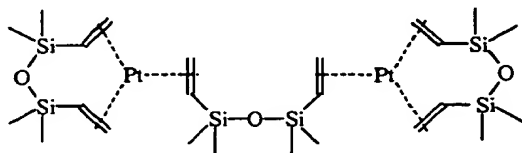
Ces réactions sont très couramment utilisées pour la synthèse d'huiles silicones
fonctionnalisées et les huiles obtenues ont des applications dans des domaines très
25 divers tels que l'anti adhérence, lubrification.

En particulier, on peut préparer des huiles fonctionnalisées avec des synthons de
1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane. A titre d'application, ces huiles silicones fonctionnalisées
sont ensuite réticulées thermiquement en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide
30 chlorhydrique ou l'acide sulfurique, ou photochimiquement en présence, par exemple,
de photoamorceur cationique pour la préparation de films anti-adhérents pour papier
et/ou plastiques.

Un nombre très important de compositions catalytiques est utilisé dans les
réactions d'hydrosilylation. Les compositions catalytiques les plus connues contiennent
35 des métaux tels que le platine, le rhodium, le cobalt ou le palladium. Des exemples
spécifiques de telles compositions catalytiques sont les halogénures de platine et les
halogénures de rhodium, par exemple H_2PtCl_6 , PtCl_2 , $(\text{RhCl}_3, x\text{H}_2\text{O})$ les complexes de

platine avec des siloxanes ayant des groupes insaturés, les complexes de platine avec des oléfines et complexes cationiques de platine avec des nitriles comme ligands.

Généralement, les compositions catalytiques utilisées dans la réaction d'hydrosilylation sont des compositions catalytiques homogènes, i.e., lesdites compositions sont dissoutes dans le milieu réactionnel. L'une des plus employées est la composition catalytique de Karstedt décrite notamment dans le brevet US 3,775,452; cette composition de Karstedt est constituée de complexes de platine dont le degré d'oxydation formel et réel est de zéro (0) et de formule :



10

Toutefois, lors de la réaction d'hydrosilylation selon les procédés de l'art antérieur, on observe à différents degrés des réactions d'isomérisation au sein des synthons insaturés, ce qui nécessite de travailler en excès molaire de synthon par rapport à l'huile silicone dans le milieu réactionnel. Cet excès en proportion de synthon entraîne un coût supplémentaire pour la mise en oeuvre industrielle du procédé. Il serait donc souhaitable de réduire la proportion nécessaire de synthon, ce qui se traduirait par une économie non négligeable au niveau du procédé.

En outre, les procédés d'hydrosilylation de l'art antérieur ne sont pas ou peu adaptés pour les réactions d'hydrosilylation entre des huiles silicones et des synthons contenant un cycle dans lequel est inclus un atome d'oxygène (époxyde, etc.). Ce dernier, lors de l'étape de dévolatilisation a tendance à s'ouvrir et à provoquer des réactions de polymérisation et de réticulation (formation de gomme et/ou de résine) non contrôlées des huiles fonctionnalisées, lesquelles sont initiées par la présence de trace des compositions catalytiques habituelles telles que les compositions catalytiques homogènes qui catalysent aussi la polymérisation de cycles incluant un atome d'oxygène.

D'autre part, les huiles silicones fonctionnalisées obtenues à partir de procédés utilisant la catalyse homogène sont généralement colorées, de l'ordre de 120 à 300 hazen; ce qui limite de ce fait leurs domaines envisageables d'utilisation, notamment dans le domaine de films transparents et anti-adhérents pour papier ou pour films transparents (par exemple de type polyester). Cette coloration est généralement due à la présence dans les huiles fonctionnalisées d'agrégats métalliques ou de colloïdes de taille manométrique, dérivés des compositions catalytiques homogènes utilisées dans les procédés d'hydrosilylation de l'art antérieur. Dans ces cas, l'huile

35

silicone nécessite des étapes supplémentaires de filtration et purification pour pouvoir être utilisable après réticulation dans le domaine des films transparents; ces étapes complémentaires rendent la mise en oeuvre industrielle onéreuse et donc peu viable économiquement.

5

La Demanderesse a mis au point un nouveau procédé d'hydrosilylation des huiles silicones qui permet de réduire de façon significative les réactions d'isomérisation au sein du synthon insaturé et de plus, de réduire très sensiblement l'ouverture de cycle incluant un atome d'oxygène présent sur le synthon insaturé lors de l'étape de dévolatilisation.

10

En outre, le procédé mis en oeuvre permet d'obtenir des huiles silicones fonctionnalisées transparentes et translucides; ce qui permet d'utiliser les huiles silicones selon l'invention dans des applications exigeant cette qualité, sans nécessiter d'étapes complémentaires de filtration ou de purification.

15

En particulier, les huiles silicones obtenues à partir du procédé de l'invention sont utilisables après réticulation dans le domaine des films et revêtements transparents et anti-adhérents pour papiers, pour verres et pour plastiques.

20

De plus, les huiles obtenues selon l'invention sont dénuées de toxicité; en effet, du fait de l'emploi de composition catalytique hétérogène, on ne retrouve quasiment pas de métaux dans lesdites huiles.

Selon le procédé d'hydrosilylation de notre invention, l'huile silicone est mise à réagir avec des synthons différents ou identiques contenant un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène. Cette réaction est effectuée en présence d'une composition catalytique hétérogène comprenant un métal choisi parmi le groupe constitué de cobalt, rhodium, ruthénium, platine, palladium et nickel déposé sur un support inerte. De préférence, le métal de la composition catalytique est le platine.

25

La quantité de métal contenu dans la composition catalytique hétérogène est compris entre 0,005% et 5% par rapport au poids du support inerte. Cette quantité de métal est également compris entre 1 et 1000 ppm par rapport au poids de l'huile silicone.

30

Par définition, on entend par composition catalytique hétérogène, une composition catalytique pouvant être solide ou liquide qui est non dissoute dans le milieu réactionnel, i.e. le milieu réactionnel comporte au moins deux phases dont une est formée par la composition catalytique.

35

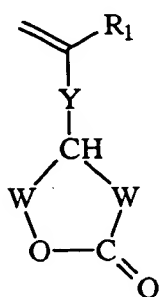
Le métal est déposé sur des supports inertes variés tels que le noir de carbone, le charbon, l'alumine, la silice traitée ou non-traitée, le sulfate de baryum ou encore des

silicones réticulées. Avantageusement, la taille granulométrique des supports catalytiques est supérieure à 10 µm afin d'avoir une bonne filtrabilité ne nécessitant pas d'adjuvants de filtration. Ainsi, cette granulométrie est telle que l'on peut réduire considérablement le temps de filtration.

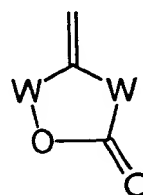
5

Les synthons contiennent au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène et ont pour formule :

▪ (1)



(I) et/ou



(II)

10

dans lesquelles :

15

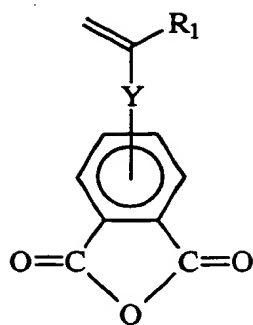
▪ les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles **W** pouvant être une valence libre;

20

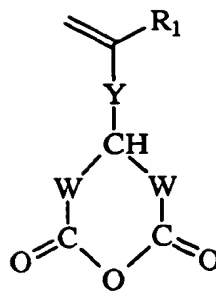
▪ le symbole **Y** correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;

▪ le symbole **R₁** correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

▪ (2)



(III)



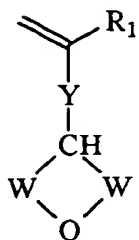
et/ou

(IV)

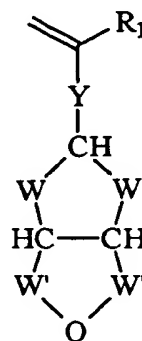
dans lesquelles :

- 5 ▪ les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles **W** pouvant être une valence libre;
- 10 ▪ le symbole **Y** correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
- 15 ▪ le symbole **R₁** correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

▪ (3)



(V) et/ou

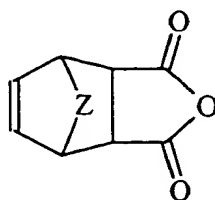


(VI)

dans lesquelles :

- 5 ▪ les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir au moins une fonction hydroxyle; un des symboles **W** pouvant être une valence libre pour (V) et les deux symboles **W** peuvent être simultanément une valence libre pour (VI);
- 10 ▪ les symboles **W'** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone; au moins un des symboles **W'** pouvant être une valence libre;
- 15 ▪ le symbole **Y** correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
- 20 ▪ le symbole **R₁** correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

▪ et (4)

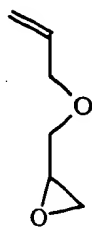


VII)

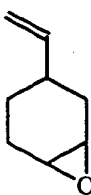
dans laquelle :

- 25 ▪ les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à une valence libre et un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 2 atomes de carbone;
- 30 ▪ le symbole **Z** correspond à un radical divalent choisi parmi un atome de carbone ou un hétéroatome.

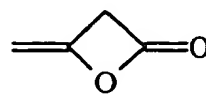
- De préférence, le cycle hydrocarboné dans lequel est inclus l'atome d'hydrogène comporte au plus 8 atomes dans ledit cycle. De plus, on obtient les meilleurs résultats en accord avec le procédé d'hydrosilylation de l'invention avec des synthons ne contenant qu'un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène. En particulier, les synthons utilisés et donnant de bon résultats (voir exemples ci-dessous) ont pour formule :



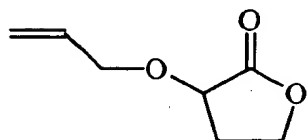
(VIII),



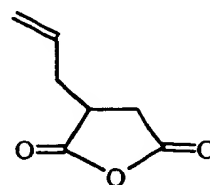
(IX),



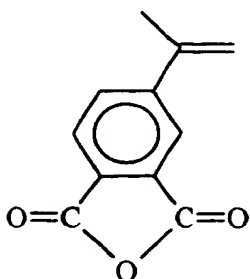
(X),



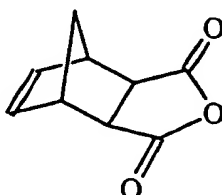
(XI),



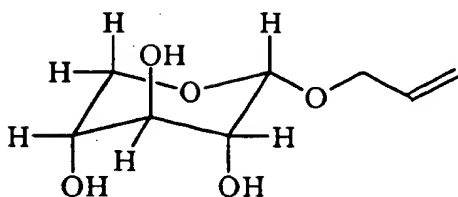
(XII),



(XIII),



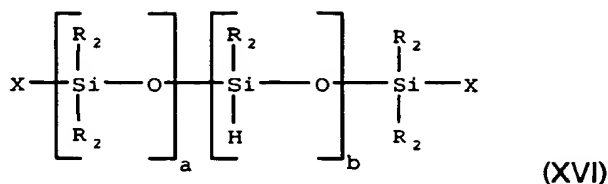
(XIV) et



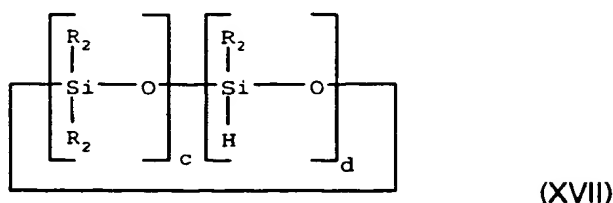
(XV),

En général, les synthons réagissant avec l'huile silicone sont des synthons identiques. Le rapport molaire de l'huile silicone/ synthons est compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10.

Les huiles silicones utilisées dans les procédés selon l'invention sont de nature très diverse. Ces huiles peuvent être linéaires ou cycliques et ont pour formules moyennes :



et/ou



dans lesquelles :

- les symboles R_2 sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi le radical phényle et les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

- les symboles X sont identiques ou différents et correspondent à un radical monovalent choisi parmi R_2 , un atome d'hydrogène, un radical méthoxy, et un radical éthoxy;

- a et b sont des nombres entiers ou fractionnaires, tels que :

- $0 < a \leq 200$, de préférence $0 < a \leq 99$

- $0 \leq b \leq 200$, de préférence $1 < b \leq 100$, et au moins *un des deux X correspondant au radical hydrogène si $b = 0$* ;

- $5 < a+b \leq 200$, de préférence $10 < a+b \leq 100$

- c et d sont des nombres entiers ou fractionnaires, tels que

- $0 < c < 5$, de préférence $0 < c < 3$

- $1 < d < 10$, de préférence $1 < d < 5$,

- $3 < a+b < 10$, de préférence $3 < a+b < 5$

Dans le cadre de l'invention, différents types de compositions catalytiques hétérogènes sont utilisables.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut utiliser du platine sur noir de carbone ou charbon tel que la composition catalytique contenant 2,5% de platine en poids déposé sur le support CECA 2S développé par la société CECA, la composition catalytique SCAT 20 (1% de Pt) de la société Engelhard ou la composition catalytique 88 231 (1% Pt) de la société Heraeus. Dans ce cas, le platine peut être déposé sur ce type de support par dépôt d'acide chloroplatinique suivi d'une neutralisation et d'une réduction. De même, l'utilisation de platine sur alumine de préférence de type α tel que la composition catalytique CAL 101 (0,3% de Pt, support SCS9 constitué de α -alumina) commercialisée par la société Procatalyse ou la composition catalytique 88 823 de la société Heraeus (0,5% de Pt sur α -alumina) donne de bons résultats.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre selon diverses variantes. Notamment, il est possible d'utiliser une première mise en oeuvre dans laquelle l'ensemble des réactifs et de la composition catalytique sont mélangés dans le milieu réactionnel (type "batch"). A titre de seconde mise en oeuvre du procédé selon l'invention, celui-ci peut être en continu avec un lit fixe de composition catalytique hétérogène sur lequel passent l'huile silicone à fonctionnaliser et le synthon. Ce type de mise en oeuvre est avantageux dans le cas où la taille des grains du support inerte de la composition catalytique est supérieure à 100 μm .

20

Dans le cadre de ses essais expérimentaux, la Demanderesse a mis au point un procédé avantageux en accord avec la première mise en oeuvre. Ce procédé d'hydrosilylation entre une huile silicone et un synthon insaturé comporte les étapes suivantes :

25 (a) une quantité de 5 à 5000 ppm, de préférence de 10 à 100 ppm, de composition catalytique hétérogène par rapport à la masse totale des réactifs est introduite sous gaz inerte dans le milieu réactionnel;

(b) le synthon est introduit dans le milieu réactionnel;

30 (c) ledit milieu est chauffé à une température comprise entre 25°C et 200°C, et de préférence entre 50°C et 160°C;

(d) l'huile silicone est ensuite introduite sur une durée comprise 0 et 24 heures, de préférence entre 2,5 et 5 heures; le rapport molaire synthon/silicone étant compris entre 1 et 1,10.

35 (e) la masse réactionnelle est ensuite filtrée afin de séparer la composition catalytique hétérogène et l'huile silicone fonctionnalisée, et;

(f) l'huile silicone fonctionnalisée est finalement dévolatilisée.

Ce procédé avantageux peut être effectué en masse, ce qui signifie que la réaction entre l'huile silicone et le synthon s'effectue en l'absence de solvant. Toutefois, de nombreux solvants tels que le toluène, le xylène, l'octaméthyltétrasiloxane, le cyclohexane ou l'hexane peuvent être utilisés.

D'autre part, la quantité molaire de synthon versée lors de l'étape (b) est inférieure à celle qui est utilisée pour un procédé classique de l'art antérieur. Avantageusement, le rapport molaire synthon/huile silicone est compris entre 1 et 1,05 et ceci sans nuire à la qualité des huiles fonctionnalisées obtenues et au rendement de la réaction.

L'étape (e) de filtration permet, le cas échéant d'éliminer toute trace de turbidité de l'huile silicone fonctionnalisée obtenue. D'autre part, la composition catalytique hétérogène peut être récupérée puis réutilisée de nouveau, sans nécessiter de régénération, avec ou sans lavage, et sans que l'on note de baisse d'activité sensible de ses performances.

Les huiles silicones fonctionnalisées obtenues en accord avec l'invention, et notamment selon le procédé avantageux mis au point, sont très stables et ne subissent pas de modifications lors de l'étape de dévolatilisation. Leurs viscosités sont très sensiblement moins élevées par rapport à celles des huiles obtenues à partir des mêmes réactifs et selon les procédés de l'art antérieur, notamment ceux utilisant des catalyseurs homogènes.

Par exemple, la viscosité des huiles de formule (XVI) fonctionnalisée avec du 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane, obtenues en accord avec notre procédé, est de l'ordre de 200 à 290 mPa.s; ce qui traduit l'absence d'ouverture des cycles contenant un atome d'oxygène et donc l'absence de réactions de polymérisation, y compris pendant la dévolatilisation, due à l'ouverture de ces cycles.

De plus, les huiles obtenues en accord avec les procédés selon l'invention sont quasi transparentes avec une coloration très faible de l'ordre de 10 à 90 Hazen.

Ces huiles ont également une teneur très faible en métal issu de la composition catalytique; ce qui limite très fortement les réactions indésirables que pourraient provoquer le métal si sa teneur était plus importante. Par exemple, dans le cas d'huiles obtenues selon l'invention en présence d'une composition catalytique contenant notamment du platine, il est possible de mélanger lesdites huiles avec d'autres molécules contenant des fonctions $\equiv\text{SiH}$ et des molécules contenant des liaisons insaturées sans risquer de nouvelle réaction d'hydrosilylation entre ces molécules.

Le taux d'époxy dosé des huiles obtenues selon l'invention est très élevé et le rapport taux d'époxy dosé/ taux d'époxy théorique est compris entre 0,95 et 1, ce taux d'époxy théorique correspondant au taux de $\equiv\text{SiH}$ dosé sur l'huile avant réaction.

5

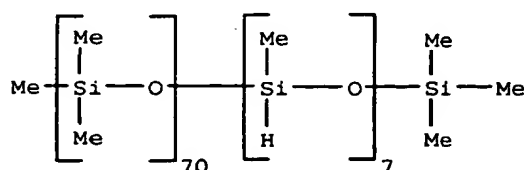
EXEMPLES

Les exemples ci-dessous illustrent la préparation d'huiles silicones fonctionnalisées obtenues selon le procédé de la présente invention.

10

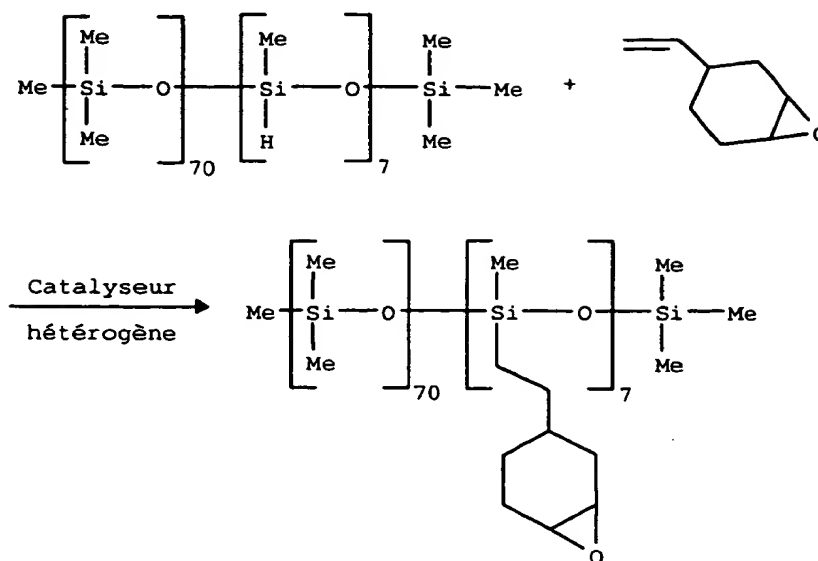
Les exemples 1 à 9 concernent la synthèse d'huiles silicones fonctionnalisées par des synthons de 1,2-époxyde-4-vinyl-cyclohexane avec une huile silicone dont le nombre de milliéquivalents en fonction $\equiv\text{SiH}$ est de 128 pour 100 g d'huile silicone et de formule moyenne (XVIII) :

15



Les exemples 1 à 3 concernent des préparations selon l'art antérieur et les exemples 4 à 10 concernent des préparations en accord avec l'objet de notre invention.

Le schéma réactionnel est le suivant :



5 Le dosage des $\equiv\text{SiH}$ présents sur les huiles fonctionnalisées obtenues est mesuré par gazométrie. On mesure la quantité de H_2 dégagé lors de la réaction entre l'huile silicone fonctionnalisée obtenue et le 1-butanol en présence d'hydroxyde de potassium comme catalyseur (2g de KOH dans 50 ml de 1-butanol).

10 La coloration des huiles fonctionnalisées obtenues est mesurée à l'aide d'un appareil "liquid-tester LTM1" de Dr. Lange utilisant deux rayons pour la mesure en transmission.

La turbidité des huiles fonctionnalisées obtenues est mesurée à l'aide d'un turbidimètre de Hack par dispersion de lumière (mesure par ratio).

15 La teneur en platine des huiles fonctionnalisées obtenues est mesurée par ICP-MS.

La viscosité des huiles fonctionnalisées obtenues est mesurée à l'aide d'un appareil Brookfield selon la méthode dynamique (par cisaillement).

20 Le dosage des époxy sur les huiles fonctionnalisées obtenues est mesuré à l'aide d'un appareil potentiométrique type 716 DMS Titrino de Metrohm selon la méthode de I.M. Kolthoff et P.J. Elving ("Trease on Analytical Chemistry", part II, vol.14, p. 288).

Exemple 1 :

Dans un tricot de 100 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 6,07 μl de composition catalytique homogène de Karstedt

à 11,6% de Pt (11,6 ppm de Pt dans le milieu) et 8,68 g (69,89 mmol, 5% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

Ce mélange est chauffé à 90°C. Puis, on coule sur une durée de 1 heure, 52 g (66,56 mmol) d'huile de formule (XVIII).

5 En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 99,7%.

On récupère une huile fonctionnalisée après dévolatilisation à 90°C pendant 2 heures ayant une viscosité de 930 mPa.s.

La coloration de l'huile est de 240 hazen et la teneur en platine est de 11,6 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy théorique est de 0,91.

10

Exemple 2 :

Dans un tricot de 100 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 6,07 µl de composition catalytique homogène de Karstedt à 11,6% de Pt (11,6 ppm de Pt dans le milieu) et 8,68 g (69,89 mmol, 5% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

15

Le mélange est chauffé à 90°C. Puis, on coule sur une durée de 1 heure, 52 g (66,56 mmol) d'huile de formule (XVIII).

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 99,7%.

On continue à chauffer pendant 3 heures. Après filtration, on effectue une dévolatilisation de l'huile à 120°C pendant 2 heures.

20

L'huile fonctionnalisée obtenue est réticulée et se présente sous forme solide.

Exemple 3 :

Dans un tricot de 100 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 175 mg de catalyseur hétérogène broyé contenant 1% de Pt sur un support constitué de TiO₂, 16,7g de toluène et 2,5 g (20,2 mmol) de 1,2-époxy-4-vinyl- cyclohexane ont été introduits sous argon.

25

Le mélange est chauffé à 90°C. Puis, 15 g d'huile de formule (XVIII) est coulée sur une durée de 3 heures.

30

En fin de coulée, le taux de transformation est de 91,7%. 2 heures après, le taux est de 96,6% puis atteint 97,4% 20 heures après la coulée.

Le milieu réactionnel est filtré sous pression de $3,5 \cdot 10^5$ Pa sur filtre Eurofiltec R3506.

Puis, l'huile obtenue est dévolatilisée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de $2 \cdot 10^2$ Pa.

35

On récupère une huile fonctionnalisée très colorée, de l'ordre de 2430 Hazen et contenant une teneur en platine de 8,1 ppm et la viscosité est de 1460 mPa.s. Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,91.

5 Exemple 4 :

Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 3,89 g de composition catalytique hétérogène non broyé de type CAL 101 (100 ppm de Pt dans le milieu) et 16,7 g (0,134 mol, 5% d'excès) de 1,2 époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduit sous argon. La concentration de platine

10 Le mélange est chauffé à 90°C. Puis on coule sur une durée de 3 heures, 100 g (0,128 mol) d'huile de formule (XVIII).

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 98,6%. 2 heures après la coulée, le taux de transformation est de 100%.

La masse réactionnelle est filtrée sur fritté avec une précouche de clarcel. La 15 dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de $2 \cdot 10^2$ Pa pendant 2 heures.

On récupère une huile fonctionnalisée parfaitement transparente (coloration de l'ordre de 83 Hazen). La viscosité mesurée est de 290 mPa.s et la teneur en platine est de 2.1 ppm.

20 Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,96.

Exemple 5 :

Dans un tricol de 2 litres, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 4,668 g de composition catalytique hétérogène contenant 25 2,5% de Pt sur support CECA 2S (100 ppm de Pt), et 166,9 g (1,344 mol, 5% d'excès) de 1,2- époxy- 4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

Le mélange est chauffé à 90°C. On coule sur une durée de 3 heures, 1 kg (1.28 mol) d'huile de formule (XVIII).

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 96,4% et celle ci atteint 30 97,5%, après 2 heures puis 99,7% après 5 heures.

Après filtration, la dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de $2 \cdot 10^2$ Pa.

On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 300 mPa.s. La coloration est de 45 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 0,16 ppm. Le rapport 35 taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,96.

Exemple 6 :

Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, la totalité de la composition catalytique hétérogène lavée, séchée et récupérée de l'exemple 5, 16,7 g (0,1344 mol, 5% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl cyclohexane ont été introduits sous argon.

Le mélange est chauffé à 90°C. On coule sur une durée de 3 heures, 100 g (0,128 mol) d'huile de formule (XVIII).

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 87,0%. 2 heures après la coulée, le taux atteint 94,6%, puis 95% 8 heures après et 96,2% 24 heures après.

La masse réactionnelle est filtrée sur fritté avec une précouche de clarcel. La dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de $2 \cdot 10^2$ Pa pendant 2 heures.

On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 270 mPa.s.

La coloration est de 35 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 0,15 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,92.

Exemple 7 :

Dans un tricol de 100 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 0,360 g de composition catalytique hétérogène contenant 2,5% de Pt sur support CECA 2S, et 13,9 g (0,112 mol, 5% d'excès) de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane ont été introduits sous argon.

Le mélange est chauffé à 90°C. On coule sur une durée de 3 heures, 90 g (0,107 eq) d'huile de formule (XVIII).

En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 90,3% et celle ci atteint 99,1% 8 heures après.

Après filtration, la dévolatilisation est effectuée à 120°C sous un vide de $2 \cdot 10^2$ Pa pendant 2 heures.

On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 320 mPa.s.

La coloration est de 25 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 0,17 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,96.

Exemple 8 :

Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un agitateur vertical, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un septum, 0,233 g de composition catalytique hétérogène (5% de Pt sur support constitué de sulfate de baryum) de la société Heraeus (100 ppm de Pt dans

le milieu), et 16,7 g (0,1344 mol, 5% d'excès) de 1,2-époxyde 4-vinyl cyclohexane ont été introduits sous argon.

Le mélange est chauffé à 90°C. Puis, on coule sur une durée de 3 heures, 100 g (0,128 mol) d'huile de formule (XVIII).

- 5 En fin de coulée le taux de transformation en SiH est de 63,3%. 2 heures après la coulée , ce taux atteint 91,4% et 93,8% 5 heures après la coulée. 24 heures après le taux de transformation est de 93,1%.

La dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous une pression de $2 \cdot 10^2$ Pa pendant 2 heures.

- 10 On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 280 mPa.s.
La coloration est de 57 Hazen et la teneur en platine est inférieure à 4,5 ppm.
Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,96.

Exemple 9 :

- 15 Dans un tube en U équipé d'un thermomètre, on introduit 7,78g de composition catalytique hétérogène de type CAL 101 non broyée (100 ppm de Pt dans le milieu) et on rince à l'argon.

- Dans un tricol de 500 ml relié au tube en U, on introduit 33,4 g de 1,2-époxy- 4-vinyl-cyclohexane (0,2688 mol, 5% d'excès). Le 1,2-époxy- 4-vinyl cyclohexane passe
20 dans le tube en U contenant la composition catalytique (pompe péristaltique avec vitesse = 100 ml/mn) puis retourne dans le ballon.

On chauffe à 90°C le milieu réactionnel. Puis, on coule dans le tricol sur une durée de 3 heures, 200 g d'huile de formule (XVIII). Le mélange huile et 1,2-époxyde 4-vinyl cyclohexane est ensuite passé sur la composition catalytique.

- 25 En fin de coulée, le taux de transformation des SiH est de 94,8% et 2 heures après celle-ci, le taux atteint 98,4% pour finalement arriver à 100%.

Le milieu réactionnel est filtré sur fritté avec une précouche de clarcel. La dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous un vide de $2 \cdot 10^2$ Pa pendant 2 heures.

- 30 On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 280 mpa.s.
La coloration est de 114 Hazen et la teneur en platine est de 2,9 ppm
Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,97.

- La composition catalytique est récupérée et lavée au toluène dès que la réaction est terminée (8h après le début de la coulée), puis elle est séchée avec un courant
35 d'argon.

Exemple 10 :

Dans un tube en U équipé d'un thermomètre, on introduit la totalité de la composition catalytique hétérogène de type CAL 101 récupéré de l'exemple 9, lavée et séchée, puis on conditionne l'ensemble sous argon.

- 5 Dans un tricol de 500 ml, on charge 33,4 g de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane (0,2688 mol, 5% d'excès). Le 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane est passé sur la composition catalytique contenue dans le tube en U, puis retourne dans le ballon (sous action d'une pompe péristaltique avec vitesse = 100 ml/mn)

- 10 On chauffe le milieu réactionnel à 90°C. On coule ensuite sur une durée de 3 heures 200 g d'huile de formule (XVIII). Le mélange d'huile de formule (XVIII) et de 1,2-époxy-4-vinyl-cyclohexane est ensuite passé sur la composition catalytique (sous action d'une pompe).

- 15 En fin de coulée le taux de transformation des SiH est de 92,4%. 2 heures après la fin de cette coulée, le taux de transformation est de 94,1% puis 8 heures après, ce taux atteint 95,4%.

La masse réactionnelle est filtrée sur fritté avec une précouche de clarcel. La dévolatilisation est effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 100°C sous une pression de $2 \cdot 10^2$ Pa pendant 2 heures.

- 20 On récupère une huile fonctionnalisée ayant une viscosité de 270 mPa.s.

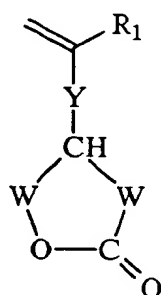
L'huile silicone modifiée obtenue est transparente; sa coloration est de 83 Hazen et la teneur en platine est de 2,1 ppm.

Le rapport taux d'époxy dosé/taux d'époxy calculé est de 0,92.

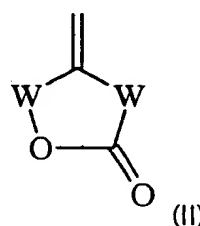
REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé d'hydrosilylation d'une huile silicone avec des synthons, caractérisé en ce
que les synthons hydrosilylés avec l'huile silicone sont différents ou identiques
contenant au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome
d'oxygène, ladite réaction étant effectuée en présence d'une composition
10 catalytique hétérogène comprenant un métal choisi parmi le groupe constitué de
cobalt, rhodium, ruthénium, platine et nickel déposé sur un support inerte.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support inerte est
sélectionné parmi le groupe constitué de noir de carbone, charbon, alumine,
silicate et oxyde de baryum.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les synthons
contiennent au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome
d'oxygène, les synthons ayant pour formule :

- 20 ▪ (1)



(I) et/ou



(II)

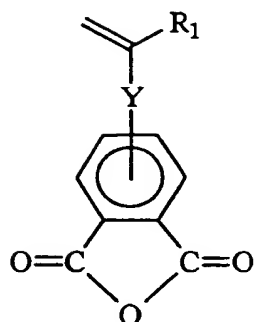
dans lesquelles :

- 25 ▪ les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à un radical
hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou
ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles **W** pouvant
être une valence libre;
- le symbole **Y** correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi
parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes

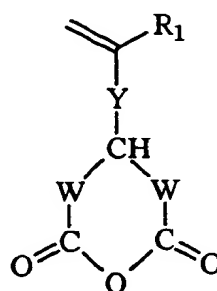
de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;

- le symbole R_1 correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

(2)



(III)



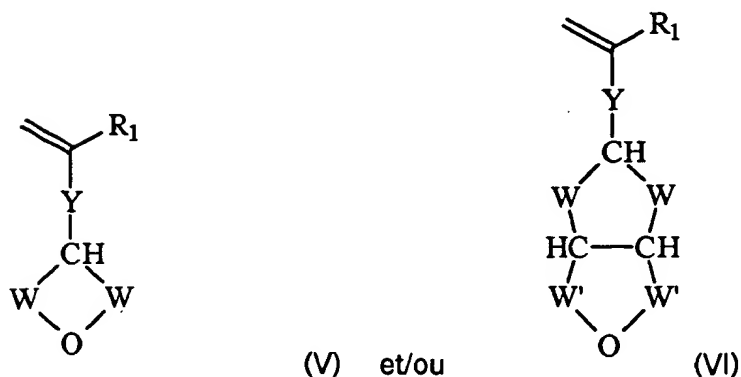
(IV)

et/ou

dans lesquelles :

- les symboles W sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles W pouvant être une valence libre;
- le symbole Y correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
- le symbole R_1 correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

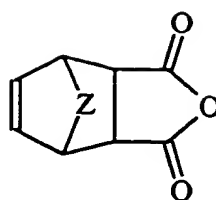
▪ (3)



dans lesquelles :

- 5 ▪ les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir au moins une fonction hydroxyle; un des symboles **W** pouvant être une valence libre pour (V) et les deux symboles **W** peuvent être simultanément une valence libre pour (VI);
- 10 ▪ les symboles **W'** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone; au moins un des symboles **W'** pouvant être une valence libre;
- 15 ▪ le symbole **Y** correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène;
- 20 ▪ le symbole **R₁** correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

- et (4)



(VII)

dans laquelle :

- les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à une valence libre et un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 2 atomes de carbone;
- le symbole **Z** correspond à un radical divalent choisi parmi un atome de carbone ou un hétéroatome.

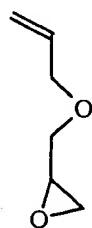
10

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le cycle hydrocarboné des synthons comporte au plus 8 atomes dans ledit cycle.

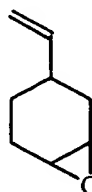
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que les synthons contiennent un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène.

15

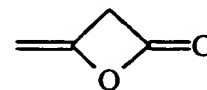
6. Procédé selon la revendication 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que le synthon a pour formule :



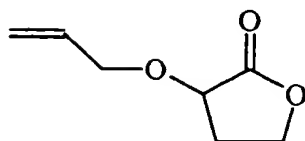
(VIII),



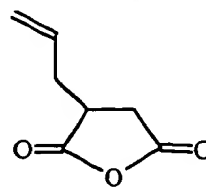
(IX),



(X),

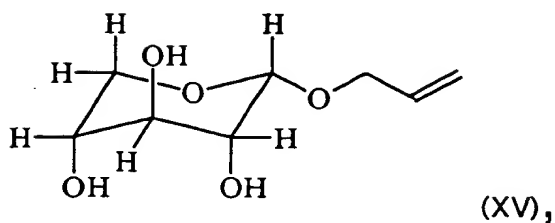
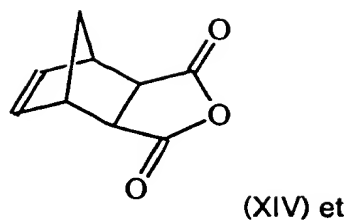
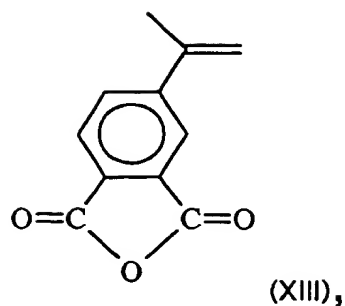


(XI),

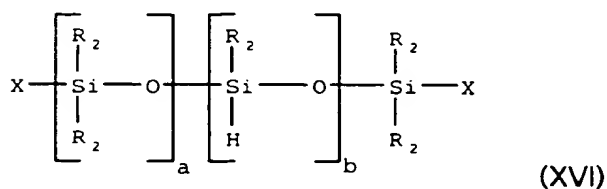


(XII),

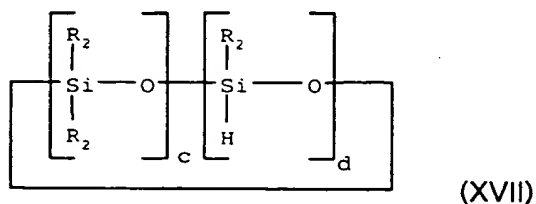
20



- 5 7. Procédé d'hydrosilylation selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que les synthons réagissant avec l'huile silicone sont des synthons identiques.
8. Procédé d'hydrosilylation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'huile silicone/synthons est compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10.
- 10 9. Procédé d'hydrosilylation selon la revendication 1 à 8, caractérisé en ce que l'huile silicone est linéaire ou cyclique et de formules moyennes :



et/ou



dans lesquelles :

- les symboles R_2 sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi le radical phényle et les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
- 5
- les symboles X sont identiques ou différents et correspondent à un radical monovalent choisi parmi R_2 , un atome d'hydrogène, un radical méthoxy, et un radical éthoxy;
- a et b sont des nombres entiers ou fractionnaires, tels que :
 - $0 < a \leq 200$, de préférence $0 < a \leq 99$
- 10
- $0 \leq b \leq 200$, de préférence $1 < b \leq 100$, et au moins un des deux X correspondant au radical hydrogène si $b = 0$;
 - $5 < a+b \leq 200$, de préférence $10 < a+b \leq 100$
- c et d sont des nombres entiers ou fractionnaires, tels que :
 - $0 < c < 5$, de préférence $0 < c < 3$
- 15
- $1 < d < 10$, de préférence $1 < d < 5$,
 - $3 < a+b < 10$, de préférence $3 < a+b < 5$
10. Procédé d'hydrosilylation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité de métal est comprise entre 0,1% et 5% par rapport au poids du support
- 20
- inerte.
11. Procédé d'hydrosilylation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité de métal de la composition catalytique est comprise entre 1 et 1000 ppm par rapport au poids de l'huile silicone.
- 25
12. Procédé d'hydrosilylation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le métal de la composition catalytique est le platine.
13. Procédé d'hydrosilylation selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
- 30
- en ce que l'huile silicone et le synthon passent sur ou à travers un lit fixe de la composition catalytique.

14. Huile silicone comportant des synthons contenant un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 13.
- 5 15. Huile silicone comportant des synthons contenant au moins un époxyde, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 13.
16. Huile silicone comportant des synthons de formule (IX), susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 13.
- 10 17. Utilisation des huiles silicones selon la revendication 14 ou 15 dans la préparation de produits anti-adhérents pour papier, verre ou plastique.
- 15 18. Utilisation d'une huile silicone susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 13 pour la préparation de produits anti-adhérents pour papier, verre ou plastique
- 20 19. Procédé d'hydrosilylation selon l'une des revendications 1 à 13 d'une huile silicone avec un synthon selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- (a) une quantité de 5 à 5000 ppm, de préférence de 10 à 100 ppm, de composition catalytique hétérogène par rapport à la masse totale des réactifs est introduite sous gaz inerte dans le milieu réactionnel;
- (b) le synthon est introduit dans le milieu réactionnel;
- 25 (c) ledit milieu est chauffé à une température comprise entre 25°C et 200°C, et de préférence entre 50°C et 160°C;
- (d) l'huile silicone est ensuite introduite sur une durée comprise 0 et 24 heures, de préférence entre 2,5 et 5 heures; le rapport molaire synthon/silicone étant compris entre 1 et 1,10;
- 30 (e) la masse réactionnelle est ensuite filtrée afin de séparer la composition catalytique hétérogène et l'huile silicone fonctionnalisée, et
- (f) l'huile silicone fonctionnalisée est finalement dévolatilisée.

20. Procédé d'hydrosilylation selon la revendication 19 d'une huile silicone avec un synthon selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'huile silicone et le synthon réagissent dans le milieu réactionnel en l'absence de solvant.

THIS PAGE BLANK (USPTO)